



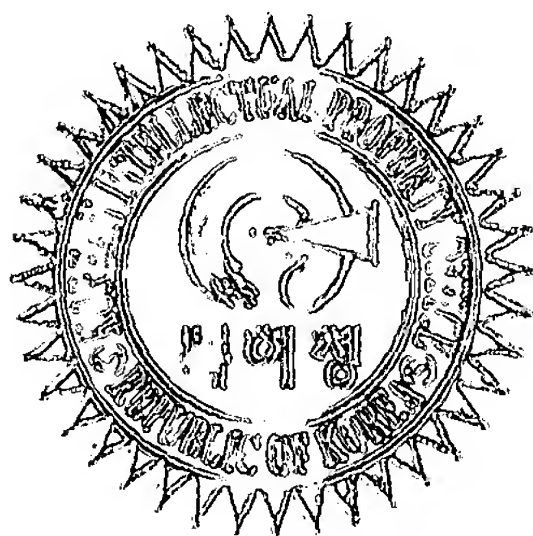
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0004638
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 01월 23일
Date of Application JAN 23, 2003

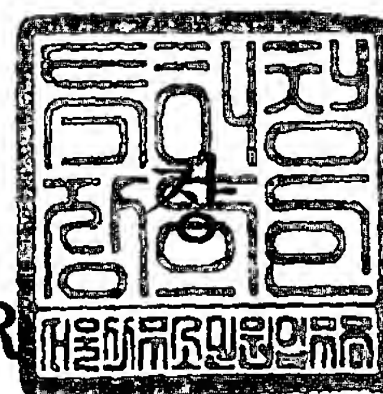
출원인 : 한국과학기술원
Applicant(s) Korea Advanced Institute of Science and Technology



2003 년 08 월 12 일

특 허 청

COMMISSIONER



Atty. Docket No. ASIAP118



1020030004638

출력 일자: 2003/8/14

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2003.01.23
【국제특허분류】	C01B
【발명의 명칭】	패턴화된 콜로이드 결정의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Method for Preparation of Patterned Colloidal Crystals
【출원인】	
【명칭】	한국과학기술원
【출원인코드】	3-1998-098866-1
【대리인】	
【성명】	황이남
【대리인코드】	9-1998-000610-1
【포괄위임등록번호】	2002-072734-5
【발명자】	
【성명의 국문표기】	양승만
【성명의 영문표기】	YANG, Seung-Man
【주민등록번호】	500613-1017818
【우편번호】	305-755
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 99 한빛아파트 131-1503
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이기라
【성명의 영문표기】	YI, Gi-Ra
【주민등록번호】	740917-1227015
【우편번호】	450-120
【주소】	경기도 평택시 군문동 360 주공아파트 204-1005
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박용학
【성명의 영문표기】	PARK, Yong-Hak



1020030004638

출력 일자: 2003/8/14

【주민등록번호】	750915-1120119
【우편번호】	607-813
【주소】	부산광역시 동래구 사직3동 158-8
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김사라
【성명의 영문표기】	KIM, Sarah
【주민등록번호】	771129-2224717
【우편번호】	305-338
【주소】	대전광역시 유성구 구성동 373-1
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 황이남 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	9 면 9,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	12 항 493,000 원
【합계】	531,000 원
【감면사유】	정부출연연구기관
【감면후 수수료】	265,500 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

**【요약서】****【요약】**

본 발명의 제 1측면에 의한 제조방법은 판형 콜로이드 결정 사이에 광중합용 단량체 용액을 충전하는 단계; 마스크를 이용하여 콜로이드 결정사이에서 선택적인 광중합반응을 수행하는 단계를 포함하는 패턴화된 콜로이드 결정의 제조방법을 포함한다.

또한 제 2측면에 의한 본 발명은 판형 콜로이드 결정 사이에 광중합용 제 1단량체 용액을 충전하는 단계; 마스크를 이용하여 콜로이드 결정사이에서 선택적인 제 1차 광중합반응을 수행하는 단계; 및 상기 제 1차 패턴화된 콜로이드 결정사이에 상기 단량체와는 다른 단량체를 함유하는 광중합용 제 2단량체 용액을 충전하고, 추가적인 마스크를 이용하여 상기 제 1차 패턴화된 콜로이드 결정사이에서 적어도 1회 이상의 추가적인 광중합반응을 수행하는 단계를 포함하는 패턴화된 콜로이드 결정의 제조방법을 포함한다.

상기 제조방법에 의하면 콜로이드 결정의 방향이 같고 굴절률의 차이만 상이한 영역에 대하여 마이크로미터 수준의 크기로 제어가 가능하며, 반복적 패턴을 저립하면서도 쉽게 제조할 수 있다.

【대표도】

도 1

【명세서】**【발명의 명칭】**

패턴화된 콜로이드 결정의 제조방법{Method for Preparation of Patterned Colloidal Crystals}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 사용된 선택적 광중합 공정의 개략도

도 2는 UV를 흡수하여 중합되는 단량체 용액을 이용하여 제조된 패턴화된 콜로이드 결정의 전자현미경 사진

도 3은 패턴화된 콜로이드 결정의 전자현미경 사진(a,c)과 광학현미경 사진(b), 콜로이드 결정의 두께와 결정에 대한 이차원 푸리에 변환 사진(d의 삽입그림)

도 4는 실리카 콜로이드 결정과 입자사이의 빈 공간을 채운 물질의 유전상수 비에 따른 [111]방향의 광밴드갭(모드 #2와 모드 #3)과 중심위치(midgap)의 무차원화된 주파수(frequency) 변화에 대한 계산 결과

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<5> 본 발명은 광통신 분야 등의 소자산업의 재료로서 제공되는 콜로이드 결정의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고효율 발색이 요구되는 반사형 마이크로디스플레이

이 제작에 적용되는 콜로이드 결정으로서 수십~수백 마이크로미터의 광결정 셀로 구성되는 광결정 패턴이 형성된 콜로이드 결정의 제조방법에 관한 것이다.

<6> 콜로이드 결정은 균일한 크기의 고분자 혹은 무기물의 구형 입자들이 결정구조를 갖고 배열해 있는 것을 말하며, 이때 자가배열에서 얻어지는 일반적인 결정구조는 면심 입방구조(face-centered cubic)를 갖는다. 콜로이드 결정은 결정구조가 빛의 파장 크기와 비슷한 크기의 주기성을 가지기 때문에 빛의 특정 파장에 대해 투과하지 못하게 하는 등 빛의 전파에 영향을 주므로 광결정(photonic crystals)이라고 불린다. 현재 이러한 광결정을 실제 산업적으로 이용하기 위한 많은 시도들이 이루어지고 있는데, 그 중 하나로 콜로이드 결정의 겉모양을 제어하는 것이며, 이러한 시도는 광도파로나 렌즈 같은 광학소자의 제조를 목적으로 한다.

<7> 한편 콜로이드 광결정의 패턴화 즉, 서로 광밴드갭이 다른 영역이 수백 또는 수십 마이크로 미터 크기를 주기로 배열된 광결정 패턴의 제조는 마이크로 채널 내에 입자를 채운 후 이 후 채널 사이를 다시 다른 크기의 입자로 채우는 방법 (S. M. Yang, H. Miguez, G. A. Ozin, Advanced Functional Materials, 2002, 12, 425)이 제시되었으나, 코팅 작업이 반복적이고 조건이 매우 까다로우며, 대면적에 적용하기 어려운 단점이 있다.

<8> 한편, 자기조립물질(self-assembled monolayer)을 이용하여 표면을 패턴화하여 입자를 선택적으로 코팅하는 방법 (Z.-Z. Gu, A. Fujishima, O. Sato, Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2067)이 제시되었으나 광밴드갭을 얻기 위한 다층의 입자 코팅이 어려우

며, 미리 만들어진 패턴 위에 다층의 입자를 충전하는 방법 (S. M. Yang, G. A. Ozin, Chem. Commun. 2000, 2507)이 있으나 입자의 선택적 충전이 어려운 문제가 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <9> 본 발명의 목적은 고분자의 선택적 중합을 이용하여 균일한 두께의 미세 패턴화된 박막형 콜로이드 결정을 제조하는 방법을 제공함에 있다.
- <10> 본 발명의 다른 목적은 미세 패턴화된 박막형 콜로이드 결정에 추가적인 선택적 패턴화 공정을 부가하여 얻어지는 박막형 콜로이드 결정의 제조방법을 제공함에 있다.
- <11> 상기 제조방법에 의하면 보다 단순화된 2차원 패턴구조는 물론 복잡한 구조의 2차원 내지는 3차원 패턴 구조를 형성할 수 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <12> 상기 목적을 달성하기 위한 제 1측면에 의한 본 발명은 판형 콜로이드 결정 사이에 광중합용 단량체 용액을 충전하는 단계; 마스크를 이용하여 콜로이드 결정사이에서 선택적인 광중합반응을 수행하는 단계를 포함하는 패턴화된 콜로이드 결정의 제조방법을 포함한다.
- <13> 또한 제 2측면에 의한 본 발명은 판형 콜로이드 결정 사이에 광중합용 제 1단량체 용액을 충전하는 단계; 마스크를 이용하여 콜로이드 결정사이에서 선택적인 제 1차 광중합반응을 수행하는 단계; 및 상기 제 1차 패턴화된 콜로이드 결정사이에 상기 단량체와 다른 단량체를 함유하는 광중합용 제 2단량체 용액을 충전하고, 추가적인 마스크를

이용하여 상기 제 1차 패턴화된 콜로이드 결정사이에서 적어도 1회 이상의 추가적인 광 중합반응을 수행하는 단계를 포함하는 패턴화된 콜로이드 결정의 제조방법을 포함한다.

<14> 상기 본 발명의 구성에 의하면 패턴을 구성하는 광결정 셀의 크기를 수십마이크로 수준에서 자유롭게 조절되며, 대면적의 패턴공정이 용이하게 수행될 수 있어 표시소자, 광통신 등의 분야에서 산업적으로 매우 유용한 광결정 패턴을 다양하게 얻을 수 있다.

<15> 도 1에 상기 2차원 패턴화된 콜로이드 결정을 제조하기 위한 선택적 광중합 장치 및 패턴화된 결정 형성과정의 일례가 도시되어 있다. 이 장치는 유리 기판 상면에 형성된 박막형태의 콜로이드 결정(1), 2차원 패턴형성을 위해 유리기판 하면에 부착되는 마스크(2), 광개시제를 함유한 광중합용 단량체 용액을 모세관 힘으로 지지하기 위한 덮개(3) 및 원하는 파장대의 빛만을 선택하기 위한 필터(4)를 포함한다. 또한 중합과정을 살펴보기 위해서는 확대렌즈와 표시부분을 구비하는 것이 좋다.

<16> 박막형태의 콜로이드 결정(1)은 다양한 방법으로 형성이 가능하며, 바람직하게는 균일한 크기의 고분자 또는/및 무기입자를 포함한 현탁액으로부터 수직담금법(vertical dipcoating, P. Jiang, J.F. Bertone, K.S. Hwang, V.L. Colvin, Chem. Mater. 11, 1999, 2132)에 의해 평평한 투명기판 위에 형성된다.

<17> 상기 고분자로는 용매의 증발로 자기조립을 통한 결정화가 가능한 물질로서 당해 결정이 산업적으로 유용한 것인 한 특별한 종류로 국한될 필요는 없다. 가능한 입자의 예로는 유기고분자로서 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리페닐메타크릴레이트,

폴리아크릴레이트, 폴리알파메틸스티렌, 폴리1-메틸시클로헥실메타크릴레이트, 폴리시클로헥실메타크릴레이트, 폴리벤질메타크릴레이트, 폴리클로로벤질메타크릴레이트, 폴리1-페닐시클로헥실메타크릴레이트, 폴리1-페닐에틸메타크릴레이트, 폴리퍼퓨릴메타크릴레이트, 폴리1,2-디페닐에틸메타크릴레이트, 폴리펜타브로모페닐메타크릴레이트, 폴리디페닐메틸메타크릴레이트, 및 폴리펜타클로로페닐메타크릴레이트로 이루어진 단일 중합체 또는 이들로부터 구성되는 공중합체로서 예를 들면, 메틸메타크릴레이트-벤질메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, MMA-TFEMA(2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트)공중합체,

MMA-PFPMA(2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필메타크릴레이트)공중합체,

MMA-HFIPMA(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소메타크릴레이트)공중합체,

MMA-HFBMA(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸메타크릴레이트)공중합체, TFEMA-PFPMA 공중합체, TFEMA-HFIPMA 공중합체, 스티렌-메틸메타크릴레이트(SM) 공중합체, 및

TFEMA-HFBMA 공중합체 등이 있다.

<18> 무기입자는 SiO_2 , TiO_2 , ZnS , ZnO_2 , Fe_3O_4 등이 있다.

<19> 결정화 과정에 사용되는 용매는 자기조립이 가능한 것으로 바람직하게는 선택된 입자의 유효밀도보다 큰 물질 중에서 선택된다. 이러한 용매로서 사용가능한 예를 들면 물, 메탄올, 에탄올, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 퍼플루오로데칼린, 퍼플루오르메틸데칼린, 퍼플루오르노난, 퍼플루오르이소산, 퍼플루오르시클로헥산, 퍼플루오르1,2-디메틸시클로헥산, 퍼플루오르2-메틸2-펜텐, 퍼플루오르케로센으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종이 있다.

- <20> 상기 용매의 증발과정은 통상적으로 용매의 끓는점 아래에서 수행될 것이 요구되며, 용매의 증발속도가 빨라질수록 용매의 표면 위에 광자결정이 형성되는 시간이 단축되는 반면, 증발속도가 너무 빠르면 결정에 결함을 유발시키는 문제가 생길 수 있다. 본 발명에서는 사용되는 입자 및 용매의 종류에 따라 상기 결정형성을 위한 최적의 증발조건이 상이하고 이는 본 발명의 기재로부터 당업자라면 용이하게 선택할 수 있는 사항에 불과하므로 이러한 조건의 구체적인 특징은 요구되지 않는다. 일반적으로 얻어지는 판형 콜로이드 결정의 두께는 용매의 증발속도에 비례하고 콜로이드 용액의 농도에 비례하게 되며, 판을 잡아당기는 속도에 반비례하고, 용매와 판사이의 접촉각에 비례한다.
- <21> 투명 기판은 특별히 한정되지는 않지만 바람직하게는 유리, 고분자, ITO 등이 코팅 처리된 유리 등이 사용된다.
- <22> 판형 콜로이드 결정(1)의 상부에는 도 1에 도시된 바와 같이 실리콘 덮개(3)를 이용하여 결정을 덮고, 결정(1)과 덮개(3) 사이를 광개시제를 함유한 고분자 중합용 단량체 용액을 충전한다.
- <23> 상기 고분자 광중합용 단량체는 바람직하게는 하나 이상의 에틸렌형 불포화 이중 결합을 함유하며, 부가 중합을 경험할 수 있다. 분자량은 다양할 수 있으며, 상기 "단량체"는 올리고머를 포함할 수 있다.
- <24> 바람직한 단량체는 아크릴레이트계 단량체로서, 바람직하게는 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르(BISGMA), 반응 메타크릴레이트로부터 유도된 디메타크릴레이트, 하이드록시

프로필 메타크릴레이트, 하이드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA), 또는 메타크릴레이트와 같은 친수성 단량체에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 단량체를 포함한다.

<25> 상기와 같은 단량체로는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, n-헥실 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 글리세롤 디메타크릴레이트, 글리세롤 트리메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-프로판디올 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 1,2,4-부탄트리올 트리메타크릴레이트, 1,4-사이클로헥산디올 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 솔비톨 헥사메타크릴레이트, 비스-[1-(2-아크릴록시)]-p-에톡시페닐디메틸 메탄, 비스[1-(3-아크릴록시-2-하이드록시)]-p-프로폭시페닐디메틸메탄, 트리하이드록시에틸-이소시아누레이트 트리메타크릴레이트와 같은 모노-, 디- 또는 폴리메타크릴레이트(분자량 200 내지 500을 갖는 폴리에틸렌 글리콜의 비스-아크릴레이트 및 비스-메타크릴레이트), 미국 특허 제 4,652,274 호에 개시된 것과 같은 아크릴레이트 단량체 및 미국 특허 제 4,642,126 호에 개시된 것과 같은 아크릴화 올리고머, 메틸렌 비스-아크릴아미드, 메틸렌 비스-메타크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌 비스-아크릴아미드, 디에틸렌 트리아민 트리스-아크릴아미드 및 베타-메타크릴아미노에틸 메타크릴레이트와 같은 불포화 아미드, 및 스티렌, 디알릴 프탈레이트, 디비닐 숙시네이트, 디비닐 아디페이트 및 디비닐 프탈레이트와 같은 비닐 화합물의 공중합가능한 혼합물을 포함한다.

<26> 단량체 용액은 한 종류의 단량체 만을 함유할 수 있거나 또는 둘 이상의 단량체의 혼합물일 수 있다.

- <27> 패턴 형성을 위한 마스크(2)는 콜로이드 결정(1)이 형성된 기판의 반대편에 부착시키고, 여기에 원하는 파장의 광을 선택적으로 조사하여 결정의 특정 영역에서만 광중합 반응이 일어나도록 한다. 이때 중합되지 않은 영역은 에탄올과 같은 용매로 녹여 제거한다.
- <28> 상기에서 마스크(2)는 특별한 한정을 요하는 것은 아니며, 바람직하게는 투명한 필름 위에 10마이크로미터 정도의 분해능을 갖는 고해상도 인쇄기, 예를 들면 리노트로닉 프린터(Lintronic printer, Linitype-Hell) 등으로 제조되는 마스크가 적합하다.
- <29> 광중합을 위해 요구되는 광개시제는 자외선 영역 내지는 가시광선 영역, 바람직하게는 400nm 내지 700nm의 범위 또는 700nm 내지 1100 nm의 근적외선 영역에서 광을 흡수할 수 있어야 한다.
- <30> 상기에서 광개시제라 함은 가시광선 영역에 사용되는 경우 적어도 증감제, 전자공여체를 포함하는 의미로 사용된다.
- <31> UV 흡수 개시제의 예로는, 아세토페논계 화합물, 벤조인에테르계 화합물, 벤조페논계 화합물, 포스핀옥사이드계 화합물 등이고, 그 구체적인 예로는 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 아세토인, 부티로인, 톨루오인, 벤질, 벤조페논, p-메톡시벤조페논, 디에톡시아세토페논, α , α -디메톡시- α -페닐아세토페논, 메틸페닐글리옥실레이트, 에틸페닐글리옥실레이트, 4, 4'-비스(디메틸아미노벤조

페논), 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 등의 카르보닐 화합물, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 테트라메틸티우람모노설파이드, 테트라메틸티우람디설파이드 등의 유황 화합물, 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스-2, 4-디메틸발레로등의 아조 화합물, 벤조일퍼옥사이드, 디-tert-부틸퍼옥사이드 등의 퍼옥사이드 화합물 등을 들 수 있다.

<32> 유용한 증감제는 단량체에 용해되어야 하고, 적절한 파장에서 광을 흡수할 수 있어야 한다. 증감제는 또한 미국 특허 제 3,729,313 호에 기술된 시험 절차에 따라 2-메틸-4,5-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진에 감광성을 부여할 수 있는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 증감제는 또한 합리적인 기간동안 저장 안정성이 있어야 한다.

<33> 바람직한 증감제는 하기 범주안에 있는 화합물을 포함한다:

<34> 케톤, 쿠마린 염료(예를 들면, 케토-쿠마린), 크산텐 염료, 아크리딘 염료, 티아졸 염료, 티아진 염료, 옥사진 염료, 아진 염료, 아미노케톤 염료, 포피린, 방향족 폴리사이클릭 탄화수소, p-치환된 아미노스티릴 케톤 화합물, 아미노트리아릴 메탄, 메로시아닌, 스콰릴륨 염료 및 피리디늄 염료, 케톤(예를 들면, 모노케톤 또는 알파-디케톤), 케토쿠마린, 아미노아릴케톤 및 p-치환된 아미노스티릴 케톤 화합물이 바람직한 증감제이다. 높은 감광성을 필요로 하는 용도에서, 줄로리디닐 성분을 함유하는 증감제를 사용하는 것이 바람직하다. 강한 경화를 필요로 하는 용도에서(예를 들면, 피복 또는 강화 섬유가 유사한 파장의 방사선을 약화시키는 경우), 광중합을 위해 원하는 방사선 조사 파장에서 1000 미만, 더욱 바람직하게는 100 미만의 소광 계수(extinction coefficient)를 갖는 증감제를 사용하는 것이 바람직하다.

1020030004638

- <35> 실례로, 바람직한 부류의 케톤 증감제는 하기 화학식을 갖는다.
- <36> $\text{ACO}(\text{X})_b\text{B}$
- <37> 상기식에서,
- <38> X는 CO 또는 CR^1R^2 이고, R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소, 알킬, 알크아릴 또는 아르알킬일 수 있고, b는 1 또는 0이고, A 및 B는 동일하거나 상이할 수 있고, 치환될 수 있거나(하나 이상의 비간섭 치환체를 가짐) 또는 비치환된 아릴, 알킬, 알크아릴, 또는 아르알킬일 수 있거나 또는 A 및 B는 함께 치환되거나 비치환된 지환족, 방향족, 헤테로방향족 또는 융합된 방향족 고리일 수 있는 환형 구조를 형성할 수 있다.
- <39> 상기 화학식에 적합한 케톤은 모노케톤($b = 0$), 예를 들면 2,2-, 4,4- 또는 2,4-다이드록시벤조페논, 디-2-피리케톤, 디-2-푸라닐 케톤, 디-2-티오펜 케톤, 벤조인, 플루오론, 퀴논, 예를 들면, 클로로퀴논, 2-아자-3-카복시-9-플루오론 등, 찰콘, 마이클러의 케톤(Michler's ketone), 2-플루오로-9-플루오론, 2-클로로티오크산톤, 아세톤페논, 벤조페논, 1- 또는 2-아세토나프톤, 9-아세틸안트라센, 2-, 3- 또는 9-아세틸펜안트렌, 4-아세틸비페닐, 프로피오펜, n-부티로페논, 발레로페논, 2-, 3- 또는 4-아세틸피리딘, 3-아세틸쿠마린 등이 있다. 적합한 디케톤은 안트라퀴논, 펜안트렌퀴논, o-, m- 및 p-디아세틸벤젠, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7- 및 1,8-디아세틸나프탈렌, 1,5-, 1,8- 및 9,10-디아세틸안트라센과 같은 아르알킬 디케톤 등이 있다. 적합한 a-디케톤($b = 1$ 이고, X는 CO이다)은 2,3-부탄디온, 2,3-펜탄디온, 2,3-헥산디온, 3,4-헥산디온, 2,3-헵탄디온, 3,4-헵탄디온, 2,3-옥탄디온, 4,5-옥탄디온, 벤질, 2,2'-, 3,3'- 및

4,4'-디하이드록시벤질, 푸릴, 디-3,3'-인돌릴에탄디온, 2,3-보난디온(캅포퀴논), 1,2-사이클로헥산디온, 1,2-나프타퀴논, 아세나프타퀴논 등이 있다.

<40> 기타 바람직한 증감제(Sensitizer)로는 로즈 벤갈(Rose Bengale), 플루오레신(Fluorescein), 에오신 옐로우(Eosin Yellow), 에오신 와이(Eosin Y), 에틸 에오신(Ethyl Eosin), 에오신 블루쉬(Eosin Bluish), 에리트로신 옐로우쉬 블렌드(Erythrosin Yellowish Blend), 4',5'-디브로모플루오레신을 들 수 있다.

<41> 전자 공여체는 광범위한 공여체가 사용될 수 있으며, 공여체는 단량체에 용해되어야 하고, 우수한 저장 안정성을 가져야 한다. 공여체는 원하는 파장의 광에 노출될 때 조성물의 경화 속도 또는 경화 정도를 증가시킬 수 있다. 공여체는 0 보다 큰 산화 전위를 가지며 p-디메톡시벤젠의 산화 전위와 같거나 그보다 적다. 산화 전위는 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode, S.C.E.)에 대해서 약 0.5 내지 1인 것이 바람직하다. 산화 전위값은 실험에 의해 측정할 수 있거나 또는 웨인버그(N.L. Weinburg)가 편집한 문헌[Technique of Electroorganic Synthesis Part II Techniques of Chemistry, Vol. V(1975)]등과 같은 참고문헌으로부터 얻을 수 있다.

<42> 바람직한 공여체로는 아민(아미노알데하이드 및 아미노실란을 포함함), 아마이드(포스포르아미드를 포함함), 에테르(티오에테르를 포함함), 우레아(티오우레아를 포함함), 페로센, 설펜산 및 이들의 염, 페로시아나이드의 염, 아스כול브산 및 그의 염, 디티오카밤산 및 그의 염, 크산테이트의 염, 에틸렌 디아민 테트라아세트산의 염 및 테트라페닐보론산의 염이 있다. 공여체는 비치환되거나 또는 하나 이상의 비

간접 치환체로 치환될 수 있다. 특히 바람직한 공여체는 질소, 산소, 인 또는 황 원자와 같은 전자 공여체 원자 및 전자 공여체 원자에 대해 알파 위치에서 탄소 또는 규소 원자에 결합된 추출가능한 수소 원자를 함유한다.

<43> 상기 바람직한 아민 공여체 화합물은 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 트리에탄올아민, 아밀아민, 헥실아민, 2,4-디메틸아닐린, 2,3-디메틸아닐린, o-, m- 및 p-톨루이딘, 벤질아민, 아미노피리딘, N,N'-디메틸에틸렌디아민, N,N'-디에틸에틸렌디아민, N,N'-디벤질에틸렌디아민, N,N'-디에틸-1,3-프로판디아민, N,N'-디에틸-2-부텐-1,4-디아민, N,N'-디메틸-1,6-헥산디아민, 피페라진, 4,4'-트리메틸렌디피페리딘, 4,4'-에틸렌디피페리딘, p-N,N-디메틸아미노펜타놀 및 p-N-디메틸아미노벤조니트릴과 같은 알킬-, 아릴-, 알크아릴- 및 아르알킬-아민; p-N,N-디메틸아미노벤즈알데하이드, p-N,N-디에틸아미노벤즈알데하이드, 9-줄로리딘카복스알데하이드 및 4-모르폴리노벤즈알데하이드 같은 아미노알데하이드; 및 트리메틸실릴모르폴린, 트리메틸실릴피페리딘, 비스(디메틸아미노)디페닐실란, 트리스(디메틸아미노)메틸실란, N,N-디에틸아미노트리메틸실란, 트리스(디메틸아미노)페닐실란, 트리스(메틸실릴)아민, 트리스(디메틸실릴)아민, 비스(디메틸실릴)아민, N,N-비스(디메틸실릴)아닐린, N-페닐-N-디메틸실릴아닐린 및 N,N-디메틸-N-디메틸실릴아민과 같은 아미노실란을 포함한다. 3차 방향족알킬아민, 특히 방향족 고리상에 하나 이상의 전자 끄는기(electron-withdrawing group)를 갖는 것이 특히 우수한 저장 안정성을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 우수한 저장 안정성은 또한 실온에서 고체인 아민을 사용하여 얻을 수 있다.

<44> 상기 바람직한 아미드 공여체 화합물은 N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N-메틸-N-페닐아세트아미드, 헥사메틸포스포르아미드, 헥사에틸포스포르아미드,

헥사프로필포스포르아미드, 트리모폴리노포스핀 산화물 및 트리피페리디노포스핀 산화물을 포함한다.

<45> 상기 바람직한 에테르 공여체 화합물은 4,4'-디메톡시비페닐, 1,2,4-트리메톡시벤젠 및 1,2,4,5-테트라메톡시벤젠을 포함한다.

<46> 상기 바람직한 우레아 공여체 화합물은 N,N'-디메틸우레아, N,N-디메틸우레아, N',N'-디페닐우레아, 테트라메틸티오우레아, 테트라에틸티오우레아, 테트라-n-부틸티오우레아, N,N-디-n-부틸티오우레아, N,N'-디-n-부틸티오우레아, N,N-디페닐티오우레아 및 N,N'-디페닐-N,N'-디에틸티오우레아를 포함한다.

<47> 본 발명의 하나의 태양으로서 상기 광중합반응을 위한 광개시제계(界)는 미국 특허 제 5,545,676 호에 따른 삼원 시스템을 포함한다. 이러한 3 성분 시스템에서, 추가 성분은 디아릴요오도늄 또는 설포늄 염이다. 염은 또한 단량체에 용해되어야 하고, 증감제 및 전자공여체의 존재하에 용해될 때 저장 안정성이 있어야 한다. 따라서, 특정 요오도늄 또는 설포늄 염의 선택은 선택된 단량체 및 광개시제계의 다른 부분에 따라 어느 정도 변할 수 있다. 상기 삼원 시스템은 이들 3 성분을 함유해야 한다, 하지만 원하는 경우 하나 이상의 증감제 또는 전자 공여체를 함유할 수 있다.

<48> 유용한 염은 미국 특허 제 3,729,313 호, 제 3,741,769 호, 제 3,808,006 호, 제 4,250,053 호 및 제 4,394,403 호에 개시된 것이다.

<49> 바람직한 요오도늄 염은 디페닐요오도늄 염화물, 디페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트 및 디페닐요오도늄 테트라플루오르보레이트를 포함한다.

- <50> 유용한 설포늄 착염은 하나 이상 및 바람직하게는 3개의 방향족기로 치환된다. 대표적인 기로는 탄소수 4 내지 20을 갖는 방향족기이며, 페닐, 티에닐 및 푸라닐기 중에서 선택된다. 이들 방향족기는 선택적으로 하나 이상의 융합된 벤조기(예를 들면, 나프틸 등; 벤조티에닐, 디벤조티에닐; 벤조푸라닐, 디벤조푸라닐 등)를 가질 수 있다. 이러한 방향족기는 또한 원하는 경우 하나 이상의 하기기에 의해 치환되거나 또는 착염이 사용될 특정 조성물에 존재하는 기타 성분과 본질적으로 반응하지 않는 기타 기에 의해 치환될 수 있다: 할로젠, 니트로, 아릴, 에스테르기, 설포에스테르기, 아미도기, 카바밀기, 설파밀기, 알콕시기, 아릴기, 알킬기, 아릴록시기, 알킬설포닐기, 아릴설포닐, 퍼플루오로알킬기 및 퍼플루오로알킬설포닐기.
- <51> 바람직한 방향족 설포늄 착염의 예를 들면 트리페닐설포늄 테트라플루오로보레이트, 메틸디페닐설포늄 테트라플루오로보레이트, 디메틸페닐설포늄 헥사플루오로포스페이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로포스페이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로안티모네이트, 4-부톡시페닐디페닐설포늄 테트라플루오로보레이트, 4-클로로페닐디페닐설포늄 헥사플루오로안티모네이트, 트리스(4-페녹시페닐)설포늄 헥사플루오로포스페이트, 디(4-에톡시페닐)메틸설포늄 헥사플루오로아르세네이트, 4-아세트아미도페닐디페닐설포늄 테트라플루오로보레이트, 디메틸나프틸설포늄 헥사플루오로포스페이트, 트리플루오로메틸디페닐설포늄 테트라플루오로보레이트, 메틸(N-메틸페노티아지닐)설포늄 헥사플루오로안티모네이트, 페닐메틸벤질설포늄 헥사플루오로포스페이트, 10-메틸페노크산티늄 헥사플루오로포스페이트, 5-메틸티안트레늄 헥사플루오로포스페이트, 10-페닐-9,9-디메틸티오크산테늄 헥사플루오로포스페이트, 10-페닐-9-옥소티오크산테늄 테트라플루오로보레이트, 5-메틸-10,10-디옥소티안트레늄 헥사플루오로포스페이트를 포함한다.

- <52> 바람직한 염은 트리페닐설포늄 헥사플루오로포스페이트와 같은 트리아릴-치환된 염이다. 트리아릴-치환된 염은 모노- 및 디아릴 치환된 염보다 더 열적으로 안정하기 때문에 바람직하며, 따라서 긴 저장 수명을 원하는 경화성 시스템에 사용될 수 있다. 트리아릴-치환된 착염은 또한 본 발명에 사용되는 염료의 감광에 더 적당하다.
- <53> 콜로이드 결정 사이에 충전된 고분자의 중합을 위해서는 바람직하게는 파장 영역이 큰 가시광선 또는 적외선 근방의 빛을 흡수하여 개시반응을 유도하는 물질 중에서 선택함이 미소 패턴을 형성함에 유리하다. 도 2는 200nm~300nm 범위인 자외선 영역의 빛을 흡수하여 고분자 중합된 패턴화된 콜로이드 결정의 전자현미경 사진(a는 215배, b는 750배, c는 6879배)이고, 도 3은 400nm~600nm 범위인 가시광선 영역의 빛을 흡수하여 고분자 중합된 패턴화된 콜로이드 결정의 전자 현미경 사진(a,c) 및 광학현미경 사진(b)으로, 이를 통해 파장 영역이 큰 가시광선 또는 적외선 근방의 빛을 흡수하여 고분자 중합된 경우가 보다 정밀한 패턴형성에 유리함을 확인할 수 있다.
- <54> 이하 본 발명의 내용을 실시예에 의해 보다 상세히 설명한다. 하지만 후술하는 실시예는 어디까지나 본 발명의 내용을 이해하기 위해 제시되는 하나의 실시양태에 불과한 것임에 유의해야 한다. 따라서, 당업자라면 본 발명의 기재를 통해 원하는 패턴의 크기 또는 고분자의 굴절률을 얻기 위한 최적의 조건을 갖는 광중합 물질을 자유로이 선택할 수 있다.

- <55> <실시예 1> $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 의 사각형 모양의 패턴을 갖는 콜로이드 결정 형성
- <56> 본 실시예에서는 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 의 사각형 모양의 패턴을 가지는 마스크가 사용되었다. 판형 콜로이드 결정은 230nm의 균일한 크기의 실리카 입자가 1중량% 포함된 수용액에 황산과 과산화수소의 혼합액인 피라나(Piranha) 용액으로 표면에 있는 유기물이 완전히 제거된 유리기판을 담그고 초당 $0.02\mu\text{m}$ 의 속도로 잡아 당겨 약 10층의 실리카 입자로 구성된 것이 사용되었다. 유리기판의 양 끝에는 나중에 PDMS와 콜로이드 결정이 직접 닿지 않도록 하기 위해 스페이서로 $60\mu\text{m}$ 두께의 폴리이미드 테이프가 사용되었다.
- <57> 400~600nm 사이의 빛을 흡수하여 광개시제에 에너지를 전달하여 광개시중합을 유도하는 플루오론계 색소(fluorine dye)인 4-7-디아이오도-3-부톡시-6-플루오론 0.1 중량%와 전자를 주고 라디칼을 형성하여 고분자 중합을 유도하여 개시제 역할을 하는 아민아크릴레이트 5 중량%와 색소의 백화(bleaching)를 막아주고 광중합을 도와주는 (4-옥틸옥시페닐)페닐디페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트(OPPI)를 0.15 중량%, 단량체로는 알콕시화 삼관능기 아크릴레이트에스테르(alkoxylated trifunctional acrylate ester) 94.75 중량% 포함하는 광중합용 단량체 용액을 콜로이드 결정이 있는 유리기판과 폴리디메틸실록산(PDMS) 덮개(3)사이에 충전하였다.
- <58> 수은등이 장착되고 형광필터가 구비된 현미경 위에 준비한 샘플을 올려놓고 400~600nm의 빛을 통과시키는 광학 필터를 사용하여 초점의 크기와 위치를 중합하고자 하는 위치에 맞추고 중합에 필요한 양의 빛을 조사(30초~1분)하여 중합을 완료시켰다. 중합을 수행한 후에 PDMS 덮개(3)를 제거하고 중합되지 않은 영역을 에탄올로 녹여 제거하였다.

<59> 도 4는 콜로이드 결정과 입자사이의 빈공간을 충전한 물질의 유전상수비에 따른 [111]방향의 광밴드갭(모드 #2와 모드 #3의 사이 주파수 영역)과 중심위치의 무차원화된 주파수 변화에 대한 계산결과를 보여주고 있다. 이에 의하면 도 4에서 볼 수 있듯이 입자사이에 고분자 물질이 채워진 경우 굴절률 차이가 달라지는데 이 경우 광밴드갭 위치가 변하는 현상을 이론적으로 예측할 수 있다.

【발명의 효과】

<60> 본 발명에 의하면 콜로이드 결정의 방향이 같고 굴절률의 차이만 상이한 영역에 대하여 마이크로 미터 수준의 크기로 제어가 가능하며, 반복적 패턴을 저렴하면서도 쉽게 제조할 수 있다. 또한 굴절률의 추가적인 제어를 위해서는 고분자 중합이 이루어지지 않은 영역에 기타의 유기 고분자중합 또는 무기 반응 등을 매개하여 추가적인 마이크로 미터 수준의 패턴을 형성할 수도 있다.

<61> 이와 같이 본 발명에 의한 제조방법은 콜로이드 결정의 광학적 특성, 즉, 광밴드갭의 조절을 가능하게 하여 이에 의해 얻어지는 최종 산물은 반사형 마이크로 디스플레이의 고반사율 패널의 원료로 제공될 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

판형 콜로이드 결정 사이에 광중합용 단량체 용액을 충전하는 단계;

마스크를 이용하여 콜로이드 결정사이에서 선택적인 광중합반응을 수행하는 단계를 포함하는 패턴화된 콜로이드 결정의 제조방법.

【청구항 2】

제 1항에 있어서,

광중합용 단량체는 아크릴레이트계 단량체인 콜로이드 결정의 제조방법.

【청구항 3】

제 2항에 있어서,

아크릴레이트계 단량체는 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 하이드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA), 또는 메타크릴레이트에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 단량체를 포함하는 콜로이드 결정의 제조방법.

【청구항 4】

제 1항에 있어서,

콜로이드 결정은 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리페닐메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리알파메틸스티렌, 폴리1-메틸시클로헥실메타크릴레이트, 폴리시클로헥실메타크릴레이트, 폴리벤질메타크릴레이트, 폴리클로로벤질메타크릴레이트, 폴리1-페닐시클로헥실메타크릴레이트, 폴리1-페닐에틸메타크릴레이트, 폴리퍼퓨릴메타크릴레이트, 폴리1,2-디페닐에틸메타크릴레이트, 폴리펜타브로모페닐메타크릴레이트, 폴리디페닐

메틸메타크릴레이트 및 폴리펜타클로로페닐메타크릴레이트로 이루어진 단일 중합체 또는 이들로부터 구성되는 공중합체로서 예를 들면, 메틸메타크릴레이트-벤질메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, MMA-TFEMA(2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트)공중합체, MMA-PFPMA(2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필메타크릴레이트)공중합체, MMA-HFIPMA(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소메타크릴레이트)공중합체, MMA-HFBMA(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸메타크릴레이트)공중합체, TFEMA-PFPMA 공중합체, TFEMA-HFIPMA 공중합체, 스티렌-메틸메타크릴레이트(SM) 공중합체, 및 TFEMA-HFBMA 공중합체에서 선택되는 단독 또는 2종 이상의 혼합성분으로 구성되는 콜로이드 결정 제조방법.

【청구항 5】

제 1항에 있어서,

콜로이드 결정은 SiO_2 , TiO_2 , ZnS , ZnO_2 , Fe_3O_4 에서 선택되는 단독 또는 2종 이상의 혼합성분으로 구성되는 콜로이드 결정 제조방법.

【청구항 6】

제 1항에 있어서,

중합반응을 수행하기 위한 빛은 자외선 내지 가시광선 영역에서 임의로 선택되어지는 콜로이드 결정의 제조방법.

【청구항 7】

판형 콜로이드 결정 사이에 광중합용 제 1단량체 용액을 충전하는 단계;

마스크를 이용하여 콜로이드 결정사이에서 선택적인 제 1차 광중합반응을 수행하는 단계; 및

상기 제 1차 패턴화된 콜로이드 결정사이에 상기 단량체와는 다른 단량체를 함유한 광중합용 제 2단량체 용액을 충전하고, 추가적인 마스크를 이용하여 상기 제 1차 패턴화된 콜로이드 결정사이에서 적어도 1회 이상의 추가적인 광중합반응을 수행하는 단계를 포함하는 패턴화된 콜로이드 결정의 제조방법.

【청구항 8】

제 7항에 있어서,

광중합용 제 1단량체 또는 제 2단량체는 아크릴레이트계 단량체인 콜로이드 결정의 제조방법

【청구항 9】

제 8항에 있어서,

아크릴레이트계 단량체는 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 하이드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA), 또는 메타크릴레이트에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 단량체를 포함하는 콜로이드 결정의 제조방법.

【청구항 10】

제 7항에 있어서,

콜로이드 결정은 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리페닐메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리알파메틸스티렌, 폴리1-메틸시클로헥실메타크릴레이트, 폴리시클로헥실메타크릴레이트, 폴리벤질메타크릴레이트, 폴리클로로벤질메타크릴레이트, 폴리1-

페닐시클로헥실메타크릴레이트, 폴리1-페닐에틸메타크릴레이트, 폴리퍼퓨릴메타크릴레이트, 폴리1,2-디페닐에틸메타크릴레이트, 폴리펜타브로모페닐메타크릴레이트, 폴리디페닐메틸메타크릴레이트 및 폴리펜타클로로페닐메타크릴레이트로 이루어진 단일 중합체 또는 이들로부터 구성되는 공중합체로서 예를 들면, 메틸메타크릴레이트-벤질메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, MMA-TFEMA(2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트)공중합체, MMA-PFPMA(2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필메타크릴레이트)공중합체, MMA-HFIPMA(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소메타크릴레이트)공중합체, MMA-HFBMA(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸메타크릴레이트)공중합체, TFEMA-PFPMA 공중합체, TFEMA-HFIPMA 공중합체, 스티렌-메틸메타크릴레이트(SM) 공중합체, 및 TFEMA-HFBMA 공중합체에서 선택되는 단독 또는 2종 이상의 혼합성분으로 구성되는 콜로이드 결정 제조방법.

【청구항 11】

제 7항에 있어서,

콜로이드 결정은 SiO_2 , TiO_2 , ZnS , ZnO_2 , Fe_3O_4 에서 선택되는 단독 또는 2종 이상의 혼합성분으로 구성되는 콜로이드 결정 제조방법.

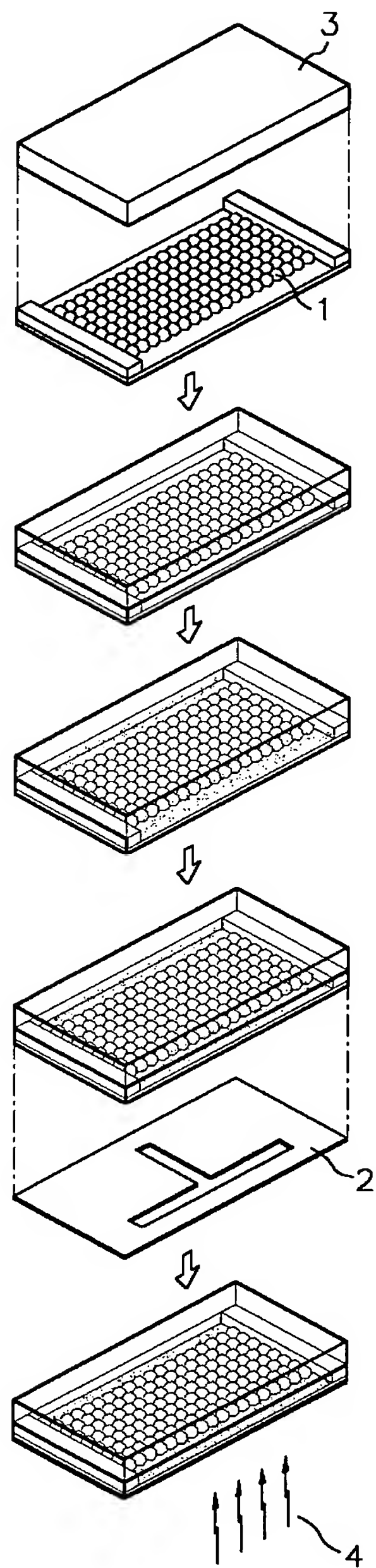
【청구항 12】

제 7항에 있어서,

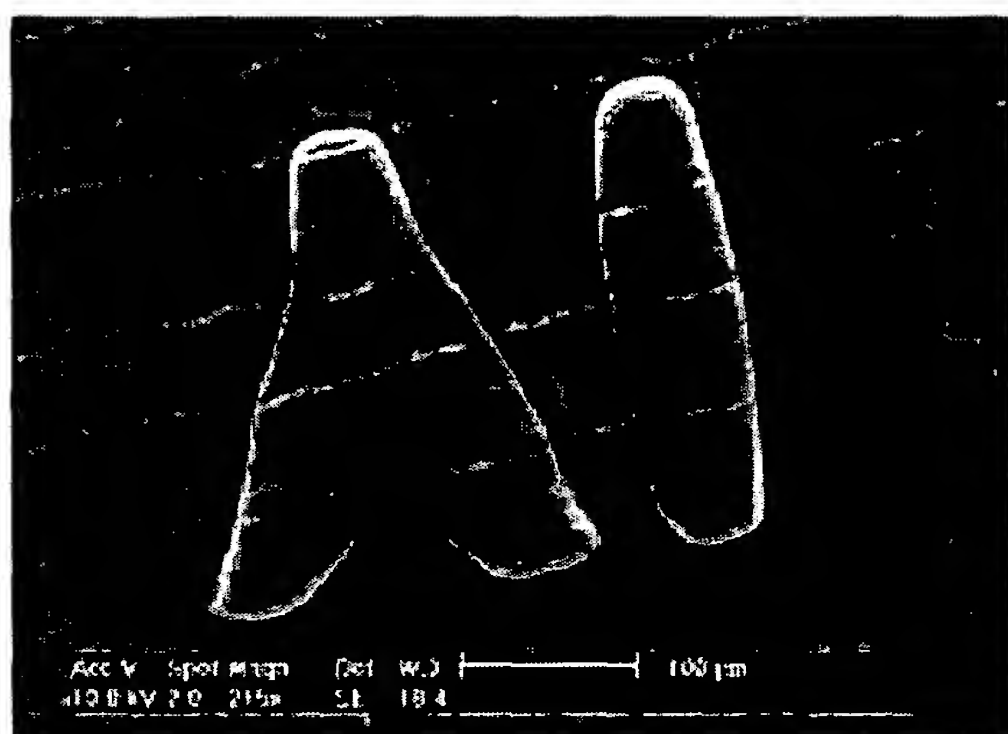
중합반응을 수행하기 위한 빛은 자외선 내지 가시광선 영역에서 임의로 선택되어지는 콜로이드 결정의 제조방법.

【도면】

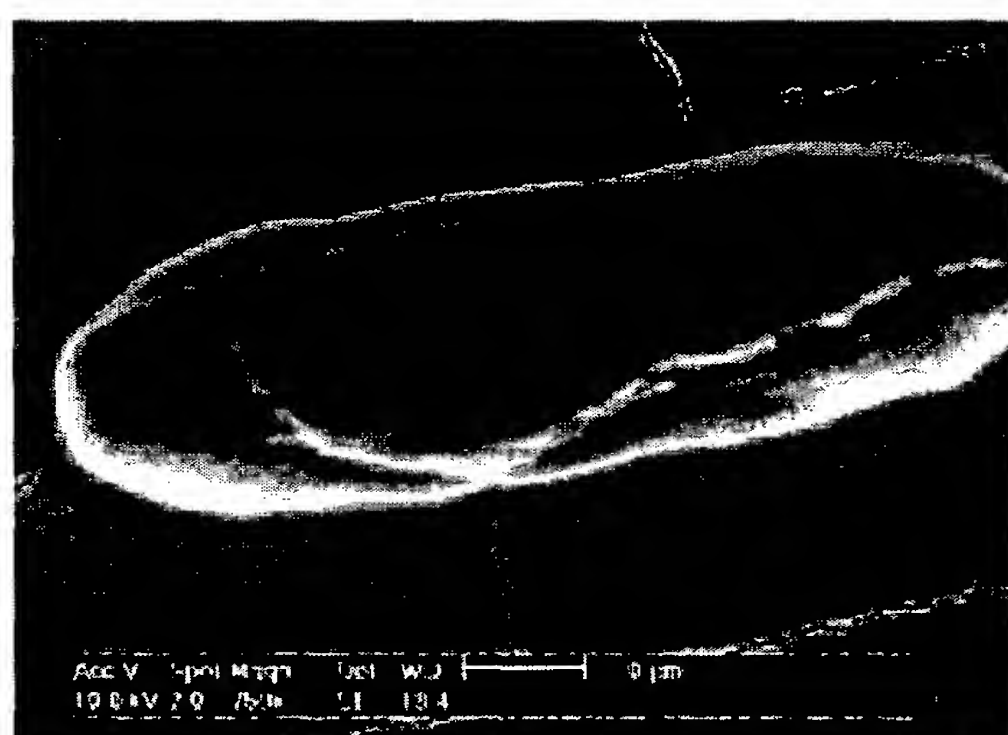
【도 1】



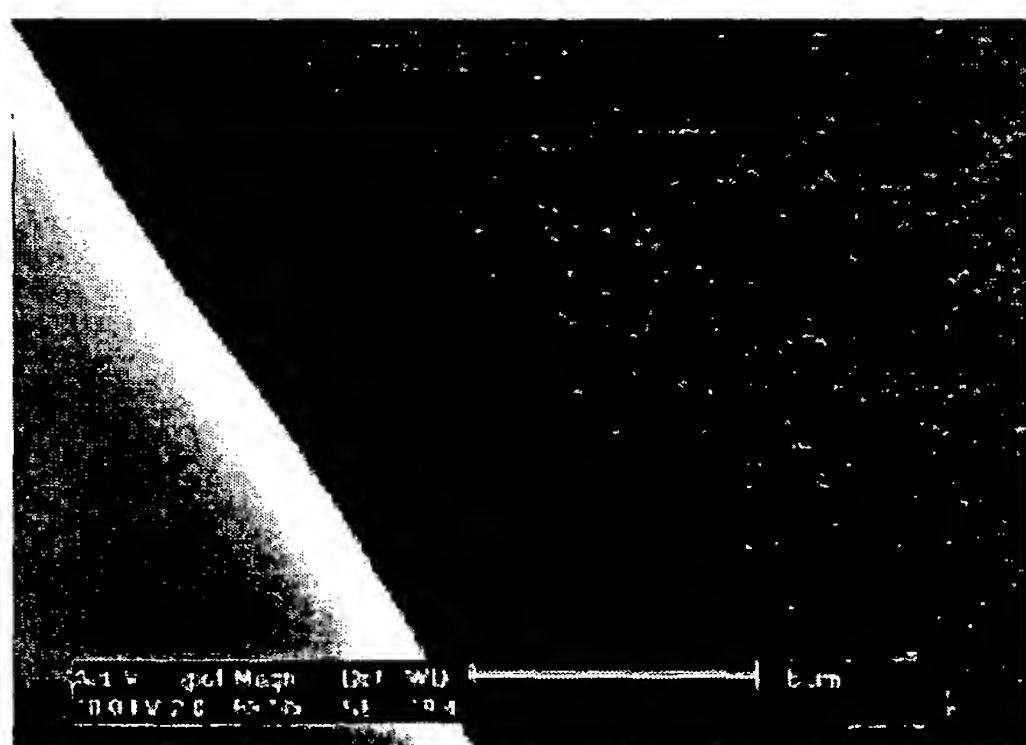
【도 2】



(a)

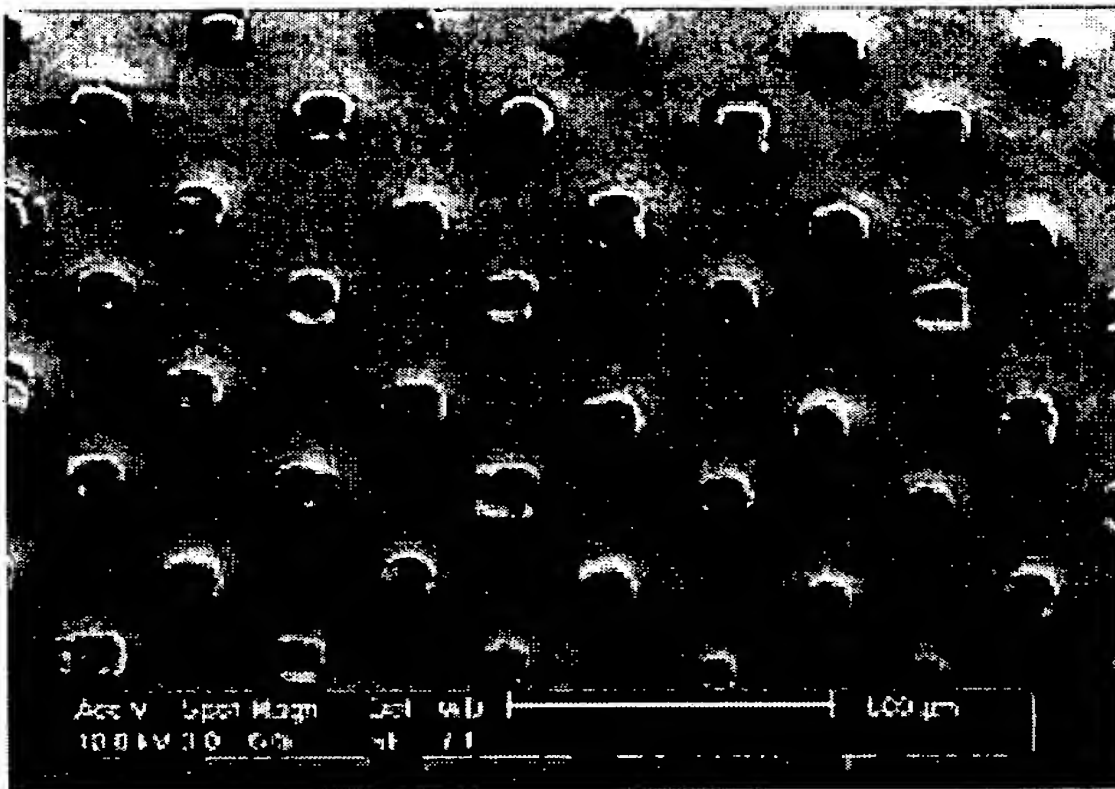


(b)

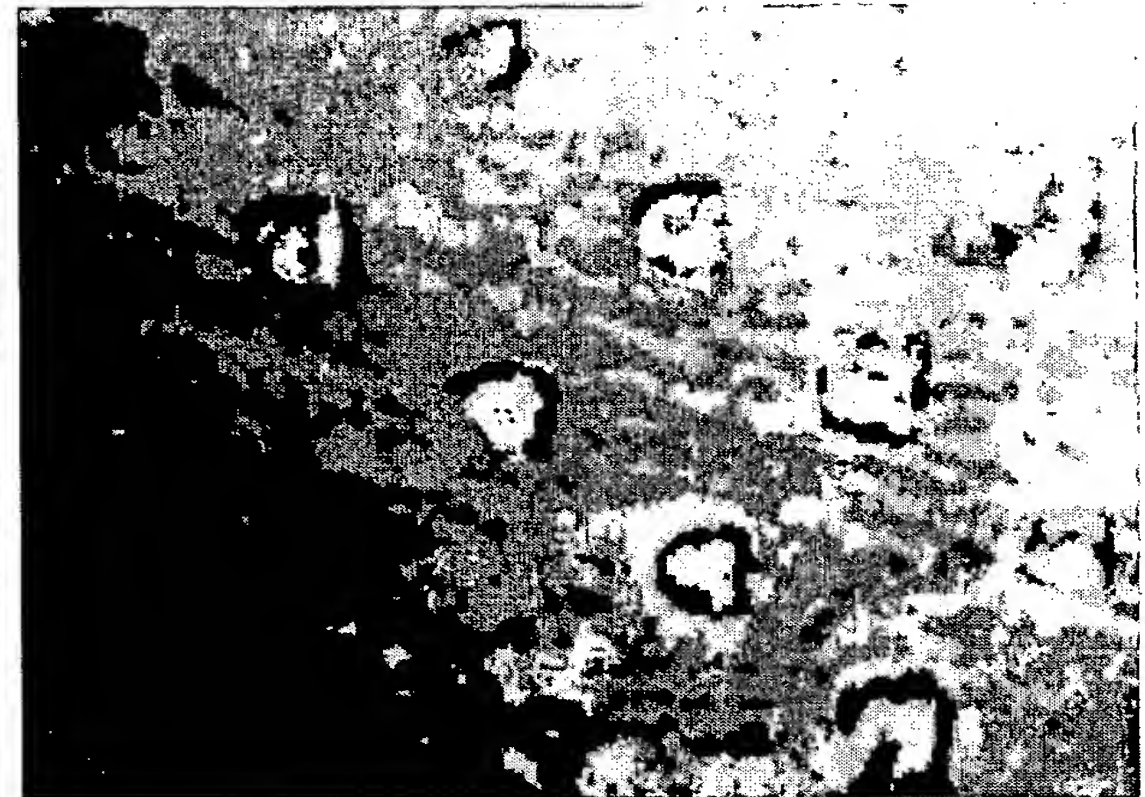


(c)

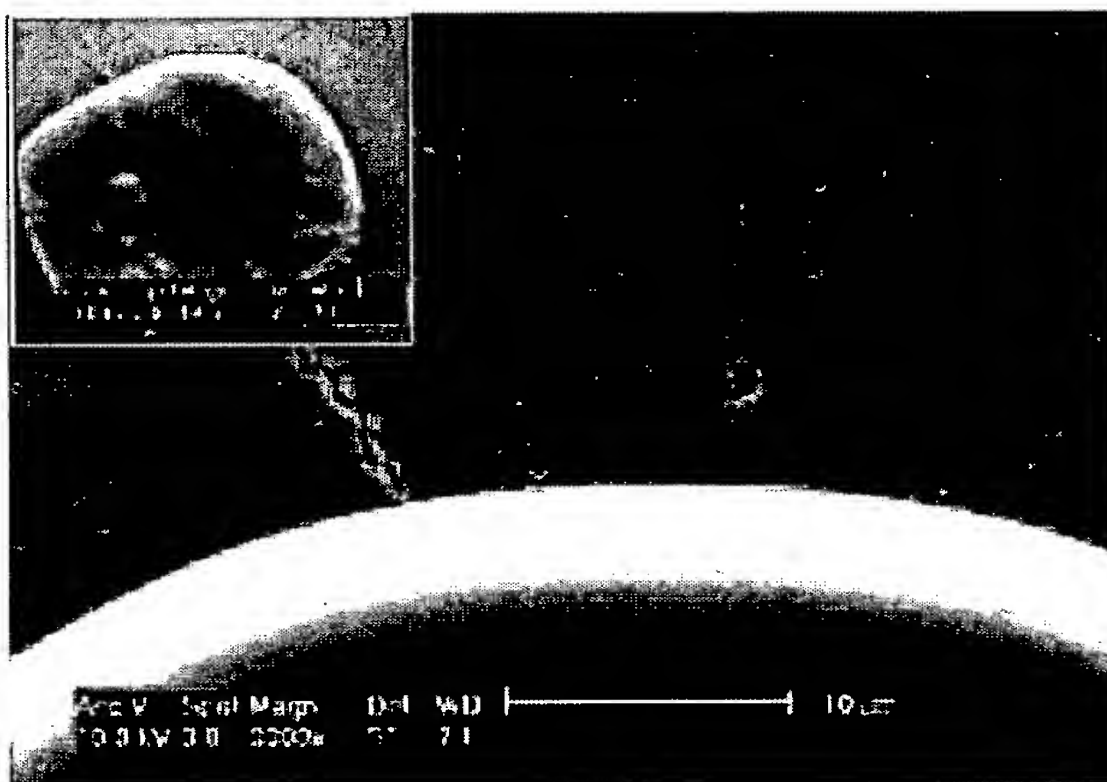
【도 3】



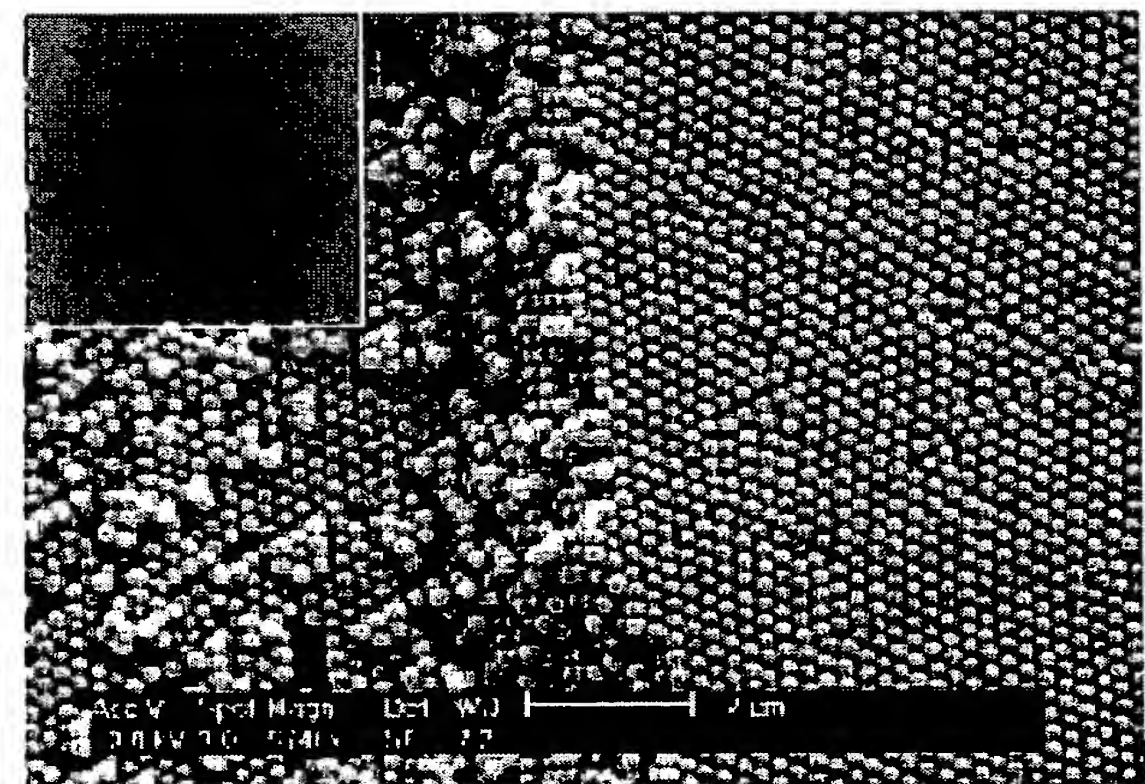
(a)



(b)



(c)



(d)

【도 4】

